

1/5/1

DIALOG(R)File 351:DERWENT WPI

(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

003213566

WPI Acc No: 81-74122D/198141

Heat sealing glass substrates - using as sealing medium cocondensate of organo-silane with inorganic oxide, silane and/or silane contg. functional gp.

Patent Assignee: FRAUNHOFER-GES FORD ANGE (FRAU)

Inventor: SCHMIDT H; SCHOLZE H; TUENKER G

Number of Countries: 009 Number of Patents: 005

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
EP 36648	A	19810930	EP 81102121	A	19810320		198141 B
DE 3011761	A	19811001					198141
US 4374696	A	19830222					198310
DE 3011761	C	19831124					198348
EP 36648	B	19840627					198427

Priority Applications (No Type Date): DE 3011761 A 19800326

Cited Patents: 1.Jnl.Ref: DE 2758415

Patent Details:

Patent Kind Lan Pg Filing Notes Application Patent

EP 36648 A G 20

Designated States (Regional): BE CH FR GB IT LI NL

EP 36648 B G

Designated States (Regional): BE CH FR GB IT LI NL

Abstract (Basic): EP 36648 A

Substrates are bonded, esp. glass to glass or other materials, by heat sealing using as sealing material a silicic acid heteropolycondensate prep'd. by hydrolysis and polycondensation of an organosilane of formula (I)

 $RmSiX_4-n$ (I)

(where R is alk(en)yl), (alkyl)aryl or arylalkyl, X is H, halogen, OH, alkoxy, acyloxy or N(R1)2, R1 is H and/or alkyl, and m is 1-3) with a silane (II) of formula SiX_4 (where X is as above but not all are H) and/or a reaction medium soluble, non-volatile oxide (forming cpd.

(III) of an element of groups IA-VA, IVB or VB of the periodic table and/or a silane of formula (IV)

 $Rn(R2Y)pSiX(4-n-p)$ (IV)

(where R2 is alkylene opt. interrupted by O, S or NH, (alkyl)phenylene or alkylphenylene, Y is halogen, opt. subst'd. amino, opt. subst'd. anilino, aldehyde, keto, carboxy, OH, mercapto, cyano, hydroxyphenyl, carboxylic acid alkyl ester, sulphonic acid, phosphoric acid, acryloyl, methacryloxy, glycidyloxy, epoxide or vinyl gp. n is 0-2, p is 1-3 and the sum n plus p is 1-3), in the presence of at least a stoichiometric amt. of water and opt. a condensation catalyst and/or solvent. In the case of starting materials (I) and (IV) being used, then there may be replaced by reaction medium soluble oligomers of (I) and (IV).

Glass can be heat sealed to glass and other substrates without the use of adhesion of promoters and the bond is moisture resistant. Glass containers contg. e.g. tea, coffee, medicines, honey, fruit juice can be sealed to plastic snap caps or Al caps.

Title Terms: HEAT; SEAL; GLASS; SUBSTRATE; SEAL; MEDIUM; ORGANO; SILANE; INORGANIC; OXIDE; SILANE; SILANE; CONTAIN; FUNCTION; GROUP

Derwent Class: A26; A81; G03; L01; P73

International Patent Class (Additional): B32B-009/00; B32B-017/10;

C03C-027/00; C08G-077/04; C08L-083/04; C09J-003/16; C09J-005/10

File Segment: CPI; EngPI

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 30 11 761 A 1**

⑬ Int. Cl. 3:
C 09 J 5/10
C 08 J 5/12
C 03 C 27/00

⑭ Aktenzeichen:
⑮ Anmeldetag:
⑯ Offenlegungstag:

P 30 11 761.4-43
28. 3. 80
1. 10. 81

⑰ Anmelder:

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten
Forschung e.V., 8000 München, DE

⑱ Erfinder:

Scholtze, Horst, Prof. Dr., 8700 Würzburg, DE; Schmidt,
Helmut, Dr., 8706 Höchberg, DE; Tünker, Gerhard,
Dipl.-Mineral., 8700 Würzburg, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑳ **Verfahren zum Verbinden von Substraten durch Heißeigeln**

DE 30 11 761 A 1

DE 30 11 761 A 1

26.0.80

3011761
8000 MÜNCHEN 40
Siegfriedstrasse 8
Telefon (089) 391061/62
Telex 5 213 229 paba d

5 FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT
München

10 " Verfahren zum Verbinden von Substraten durch Heißsiegeln "

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zum Verbinden von Substraten, insbesondere
15 von Glas mit Glas oder anderen Werkstoffen, durch Heißsiegeln
unter Verwendung eines thermoplastischen Kunststoffes als
Siegelmedium, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß man als Siegelmedium ein Kieselsäureheteropolykondensat
20 verwendet, das hergestellt worden ist durch Hydrolyse und
Polykondensation von

a) mindestens einem Organosilan der allgemeinen Formel I



in der R Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl
bedeutet, X Wasserstoff, Halogen, Hydroxyl, Alkoxy, Acyl-
25 oxy oder $-NR'_2$ (R' = Wasserstoff und/oder Alkyl) darstellt
und m den Wert 1, 2 oder 3 hat,
und mindestens einer der folgenden Komponenten (b), (c)
und/oder (d):

30 b) ein oder mehrere siliciumfunktionelle Silane der allge-
meinen Formel II



in der X die vorstehende Bedeutung hat, jedoch nicht alle
Reste X Wasserstoff sind;

35 c) ein oder mehrere, im Reaktionsmedium lösliche, schwer-
flüchtige Oxide oder eine oder mehrere, ein derartiges schwer-
flüchtiges Oxid bildende Verbindungen eines Elementes der
Hauptgruppen Ia bis Va oder der Nebengruppen IVb oder Vb
des Periodensystems;

L

130040/0725

- 1 d) ein oder mehrere organofunktionelle Silane der allgemeinen Formel III



- in der R und X die vorstehende Bedeutung haben, R" geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, das durch Sauerstoff- oder Schwefelatome oder -NH-Gruppen unterbrochen sein kann, Phenyl, Alkylphenyl oder Alkylphenyl darstellt, Y Halogen oder eine gegebenenfalls substituierte Amino-, gegebenenfalls substituierte Anilino-, Aldehyd-, Keto-, Carboxyl-, Hydroxyl-, Mercapto-, Cyano-, Hydroxyphenyl-, Carbonsäurealkylester-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Glycidyl-, Epoxid- oder Vinylgruppe bedeutet, n den Wert 0, 1 oder 2 und p den Wert 1, 2 oder 3 haben, wobei $n + p$ den Wert 1, 2 oder 3 hat;
- 15 in Gegenwart mindestens der zur Hydrolyse stöchiometrisch erforderlichen Wassermenge sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines Kondensationskatalysators und/oder eines Lösungsmittels, wobei im Falle der Ausgangskomponenten (a) und (d) auch im Reaktionsmedium lösliche Oligomere dieser Silane verwendet werden können.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kieselsäureheteropolykondensat, bezogen auf Oxideinheiten, 20 bis 95 Gewichtsprozent der Komponente (a), 0 bis 60 Gewichtsprozent der Komponente (b), 0 bis 40 Gewichtsprozent der Komponente (c) und 0 bis 20 Gewichtsprozent der Komponente (d) enthält, wobei der Gesamtgehalt der Komponenten (b), (c) und/oder (d) mindestens 5 Gewichtsprozent beträgt.

- 30 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Kieselsäureheteropolykondensat, bezogen auf Oxideinheiten, 30 bis 90 Gewichtsprozent der Komponente (a), 0 bis 40 Gewichtsprozent der Komponente (b), 0 bis 30 Gewichtsprozent der Komponente (c) und 0 bis 10 Gewichtsprozent der Komponente (d) enthält, wobei der Gesamtgehalt der Komponenten (b), (c) und/oder (d) mindestens 10 Gewichtsprozent beträgt.

26.0.80
- 3 -

3011761

- 1 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Siegelmedium verwendet, das außer dem Kieselsäureheteropolykondensat einen anderen, damit ver-
5 träglichen Thermoplasten enthält.
- 5 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Siegelmedium auf Glas aufbringt und das beschichtete Glas mit dem anderen Substrat heiß-
10 siegelt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das andere Substrat mit einem zusätzlichen Siegelmedium be-
schichtet worden ist.
- 15 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Siegelmedium auf das andere Substrat aufbringt und das beschichtete Substrat mit Glas heißsiegelt.
- 20 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Siegelmedium in Form einer Folie zwischen die zu verbindenden Substrate einbringt und anschließend heißsiegelt.
- 25 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als anderes Substrat eine Metallfolie, vorzugsweise aus Aluminium, verwendet.
- 30 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metallfolie mit einem Haftgrundmittel vorbehandelt.
11. Mit einer Metallfolie verschlossene Glasbehälter, hergestellt nach dem Verfahren eines der Ansprüche 1 bis 10.

35

130040/0725

25.11.60
- 4 -

3011761

1

5 Unter Heißsiegeln wird das Verbinden zweier Werkstoffe unter
Einwirkung von Druck und Wärme verstanden, wobei mindestens
eines der zu verbindenden Substrate eine thermoplastische
Beschichtung (Siegelmedium) aufweist, die bei der angewandten
Siegeltemperatur erweicht und durch den Siegeldruck dicht an
10 das andere Substrat angepreßt wird. Beim Abkühlen verfestigt
sich das thermoplastische Siegelmedium und ergibt eine feste
Klebverbindung zwischen beiden Substraten.

15 Die Heißversiegelung wird in großem Umfang in der Verpackungs-
technik und insbesondere zum Verpacken von Lebensmitteln ange-
wandt. Bekannte Beispiele sind Aluminium-Flachbeutel für
Trockensuppen sowie Joghurtbecher aus Polystyrol mit Deckeln
aus einer Siegelack-beschichteten Aluminiumfolie. Als Siegel-
20 medien werden verschiedene thermoplastische Kunstharze
(Schmelzkleber) verwendet, z.B. Copolymere von Vinylchlorid,
Vinylidenchlorid und Vinylacetat, Polyacrylate und -methacry-
late, wie Polymethylmethacrylat, Polyurethane, thermoplasti-
sche Polyester, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, aliphatische
und aromatische Polyamide, Polyethylen und ionomere Ethylen-
25 Copolymere.

Die Heißversiegelung von Gläsern hat bisher nur geringe
praktische Bedeutung. Dies liegt zum Teil an der schwierigen
Abstimmung von Siegeltemperatur, -zeit und -druck einerseits
30 und der Rezeptur des Siegelmediums andererseits. Hinzu tre-
ten jedoch zwei spezifische Probleme, die mit der Verwendung
von Glas als Siegelpartner verbunden sind.

35 Zum einen führt die Tatsache, daß Glas bei den angewandten
Siegeltemperaturen nicht erweicht, zu einem ungleichmäßigen
Anpressen des Siegelmediums an die Glasoberfläche, die in

26.1.80

3011761

- 5 -

1 aller Regel Unebenheiten (Toleranzen) aufweist. Ein gleich-
mäßiger Siegeldruck ist aber für die Dichtigkeit der Heiß-
siegelnäht z.B. beim Verschließen von Glasbehältern unbedingt
erforderlich.

5

Zum anderen ist die Glasoberfläche im Normalzustand hydra-
tisiert, d.h. mit einer dünnen Wasserhaut überzogen, die
selbst durch mehrstündiges Erhitzen auf 200°C im Hochvakuum
nicht vollständig entfernt werden kann. Für die Glasversie-
10 gelung bedeutet dies, daß gegen eine mit Wassermolekülen
belegte Glasoberfläche gesiegelt wird.

Mit herkömmlichen Siegelmedien hergestellte Heißsiegelver-
bindungen auf unbehandelten Gläsern verlieren deshalb ihre
Siegelnähtfestigkeit innerhalb von wenigen Stunden oder
15 Tagen praktisch vollständig. Dies trifft insbesondere dann
zu, wenn die heißgesiegelten Substrate feuchter Umgebung,
z.B. wasserhaltigem Füllgut, ausgesetzt sind oder gar in
Wasser ausgelagert werden. Vermutlich kommt es hierbei zu
einer Unterwanderung des Siegelmediums durch Wassermoleküle,
20 die durch die erwähnte Wasserhaut noch zusätzlich erleichtert
wird.

Aus der DE-AS 2 833 334 ist es bereits bekannt, die Feuchtig-
keitsbeständigkeit der Klebverbindung zwischen Glas und
25 einer Metallfolie dadurch zu verbessern, daß man auf den
Rand des Glasbehälters einen Haftvermittler mit hoher
Affinität zum Glas und freien Bindungen für feste Vernetzun-
gen mit der Klebschicht aufbringt. Als verwendbare Haftver-
mittler sind Silane und nicht näher spezifizierte silicium-
30 organische Verbindungen genannt.

Die Verwendung eines derartigen Haftvermittlers bei der Heiß-
versiegelung von Gläsern hat jedoch den Nachteil, daß zum
Auftragen des Haftvermittlers zusätzliche Verfahrensschrit-
35 te und entsprechende Vorrichtungen erforderlich sind, die
nicht nur erhebliche Investitionskosten bedingen, sondern

26.01.80
- 6 -

3011761

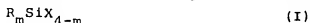
- 1 auch bei der Serienfertigung eine Verlangsamung der Fertigungsgeschwindigkeit und damit eine geringere Wirtschaftlichkeit mit sich bringen. Dies spielt insbesondere bei der Heißversiegelung von Glasbehältern eine Rolle, wobei im Falle
5 der Verpackung von Lebensmitteln außerdem eine Kontamination des Füllgutes durch den Haftvermittler zu befürchten ist.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zum Verbinden von Substraten, insbesondere von Glas mit Glas oder anderen Werkstoffen, durch Heißsiegeln bereitzustellen, das auch ohne
10 Verwendung eines Haftvermittlers für das Glas Heißsiegelverbindungen von hoher Feuchtigkeitsbeständigkeit ermöglicht.

Es wurde nun gefunden, daß bei Verwendung von Heißsiegelklebern auf Basis von thermoplastischen, organisch modifizierten
15 Silicatwerkstoffen (Kieselsäureheteropolykondensaten) anstelle der bekannten Schmelzkleber feste und haltbare Heißsiegelverbindungen erhalten werden. Im Falle von Glas als einem der Siegelpartner zeichnet sich die Siegelnaht durch hohe Feuchtigkeitsbeständigkeit aus, selbst wenn kein Haftvermittler zur Vorbehandlung der Glasoberfläche eingesetzt wurde.

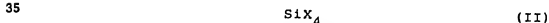
Als Siegelmedien bevorzugte Kieselsäureheteropolykondensate entstehen bei der Hydrolyse und Polykondensation von

- 25 a) mindestens einem Organosilan der allgemeinen Formel I



in der R Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl bedeutet, X Wasserstoff, Halogen, Hydroxyl, Alkoxy, Acyloxy oder $-NR'_2$ (R' = Wasserstoff und/oder Alkyl) dar-
30 stellt und m den Wert 1, 2 oder 3 hat, und mindestens einer der folgenden Komponenten (b), (c) und/oder (d):

- b) ein oder mehrere siliciumfunktionelle Silane der allgemeinen Formel II



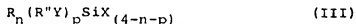
in der X die vorstehende Bedeutung hat, jedoch nicht alle Reste X Wasserstoff sind:

26.00.80
- 7 -

3011761

- 1 c) ein oder mehrere, im Reaktionsmedium lösliche, schwer-
flüchtige Oxide oder eine oder mehrere, ein derartiges schwer-
flüchtiges Oxid bildende Verbindungen eines Elementes der
5 Hauptgruppen Ia bis Va oder der Nebengruppen IVb oder Vb
des Periodensystems;

- d) ein oder mehrere organofunktionelle Silane der allgemei-
nen Formel III



- 10 in der R und X die vorstehende Bedeutung haben, R" gerad-
kettiges oder verzweigtes Alkyl, das durch Sauerstoff-
oder Schwefelatome oder -NH-Gruppen unterbrochen sein kann,
Phenyl, Alkylphenyl oder Alkylphenyl darstellt,
Y Halogen oder eine gegebenenfalls substituierte Amino-,
gegebenenfalls substituierte Anilino-, Aldehyd-, Keto-,
15 Carboxyl-, Hydroxyl-, Mercapto-, Cyano-, Hydroxyphenyl-,
Carbonsäurealkylester-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Acryl-
oxy-, Methacryloxy-, Glycidyl-, Epoxid- oder Vinylgrup-
pe bedeutet, n den Wert 0, 1 oder 2 und p den Wert 1, 2
oder 3 haben, wobei $n + p$ den Wert 1, 2 oder 3 hat,
20 in Gegenwart mindestens der zur Hydrolyse stöchiometrisch
erforderlichen Wassermenge sowie gegebenenfalls in Gegenwart
eines Kondensationskatalysators und/oder eines Lösungsmit-
tels, wobei im Falle der Ausgangskomponenten (a) und (d) auch
im Reaktionsmedium lösliche Oligomere dieser Silane verwendet
25 werden können.

- Diese thermoplastischen Kieselsäureheteropolykondensate ent-
halten üblicherweise 20 bis 95 Gewichtsprozent der Komponen-
te (a), 0 bis 60 Gewichtsprozent der Komponente (b), 0 bis
30 40 Gewichtsprozent der Komponente (c) und 0 bis 20 Gewichts-
prozent der Komponente (d). Der Mindestgehalt der Komponente
(a) beträgt vorzugsweise 30 und der Maximalgehalt vorzugswei-
se 90 Gewichtsprozent. Der Gesamtgehalt der Komponenten (b), (c)
und/oder (d) beträgt mindestens 5 Gewichtsprozent, vorzugswei-
se mindestens 10 Gewichtsprozent, und höchstens 80 Gewichts-
35 prozent, vorzugsweise höchstens 70 Gewichtsprozent.

130040/0725

26.03.80

3011761

8

- 1 Der Maximalgehalt der Komponenten (b), (c) und (d) beträgt vorzugsweise 40 Gewichtsprozent, 30 Gewichtsprozent bzw. 10 Gewichtsprozent.
- 5 Die vorstehenden Mengenangaben beziehen sich auf die Zusammensetzung der Kieselsäureheteropolykondensate aus Oxidbausteinen; d.h. die Komponenten (a), (b), (c) und (d) werden in solchen Mengen eingesetzt, daß die durch Hydrolyse und Kondensation jeweils entstehende Oxideinheit den angegebenen Gewichtsanteil (Gewichtsprozent) des Endkondensats ausmacht. Die Menge an Organosilanen (a) errechnet sich z.B. auf Basis von Oxideinheiten der Formel $R_mSiO_{(4-m)/2}$, während für die siliciumfunktionellen Silane (b) Oxideinheiten der Formel SiO_2 und z.B. für Metallalkoholate (c) der Formel Metall-OR die Oxideinheit $(Metall)_2O$ zugrundegelegt werden.

- Die Komponenten (a) und (b) sind insofern austauschbar, als z.B. anstelle eines Gemisches aus einem Dialkylsilan (a) und einem Orthokieselsäureester (b) eine äquivalente Menge eines entsprechenden Monoalkylsilans verwendet werden kann.
- 20

- In den vorstehenden Formeln (I), (II) und (III) können mehrmals vorhandene Reste R, R', R'', X bzw. Y bei einer Verbindung jeweils die gleiche oder unterschiedliche Bedeutung haben.
- 25

- Die Alkylreste bedeuten z.B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und insbesondere niedere Alkylreste mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Spezielle Beispiele sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, n-Hexyl und Cyclohexyl. Die Arylreste enthalten z.B. 6 bis 25, vorzugsweise 6 bis 14 und insbesondere 6 bis 10 Kohlenstoffatome. Spezielle Beispiele sind Phenyl und Naphthyl, wobei Phenyl bevorzugt ist.
- 30
- 35

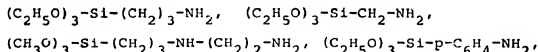
130040/0725

26.03.80
- 9 -

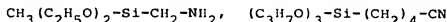
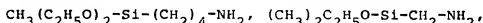
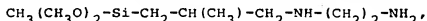
3011761

- 1 Die Alkenylreste sind z.B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und insbesondere niedere Alkenylreste, wie Vinyl und Allyl.
- 5 Die Alkoxy-, Acyloxy-, Alkylamino-, Arylalkyl-, Alkylaryl-, Alkyl-, Alkylphenyl-, Alkylphenyl-, Keto-, Carbonsäurealkylester-, substituierten Amino- und substituierten Anilinderivate leiten sich z.B. von dem vorstehend genannten Alkyl- und Arylresten ab. Spezielle Beispiele sind Methoxy, 10 Ethoxy, n- und i-Propoxy, m-, sek.- und tert.-Butoxy, Acetyloxy, Propionyloxy, Monoethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Monomethylanilino, Benzyl, Toly, Methyl-, Ethyl-, Trimethyl- und Toluyl-.
- 15 Die genannten Reste können gegebenenfalls übliche Substituenten tragen, z.B. Halogenatome, niedere Alkylreste, Hydroxyl-, Nitro- oder Aminogruppen.
- 20 Unter den Halogenen sind Fluor, Chlor und Brom bevorzugt und Chlor besonders bevorzugt.
- Vorzugsweise haben m den Wert 2, n den Wert 0 und p den Wert 1.
- 25 Spezielle Beispiele für Organosilane (a) sind:
 $(\text{CH}_3)_2\text{-Si-Cl}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{-Si-(OCH}_3)_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{-Si-(OC}_2\text{H}_5)_2$,
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{-Si-Cl}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{-Si-(OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{CH}_2=\text{CH-Si-Cl}_3$,
 30 $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-Si-(OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-Si-(CH}_3\text{COO)}_3$,
 $(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3\text{-Si-OH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{-Si-(OH)}_2$.
- Spezielle Beispiele für siliciumfunktionelle Silane (b) sind:
 35 SiCl_4 , HSiCl_3 , $\text{Si(OCH}_3)_4$, $\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Si(CH}_3\text{COO)}_4$.

- 1 Spezielle Beispiele für organofunktionelle Silane (d) sind:



- 5 $(C_2H_5O)_3-Si-(CH_2)_3-SH, \quad (CH_3O)_3-Si-(CH_2)_4-SH,$



- 10 $(C_2H_5-O)_3-Si-(CH_2)_3-O-CH_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-CH_2$
 $(CH_3O)_3-Si-(CH_2)_3-O-C-\underset{\text{O}}{\underset{CH_3}{\text{C}}}=CH_2$

- 15 Diese Silane sind zum Teil Handelsprodukte oder sie lassen sich nach bekannten Methoden herstellen; vgl. W. Noll, "Chemie und Technologie der Silicone", Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße (1968).

- 20 Anstelle der monomeren Ausgangssilane (a) und (d) können gegebenenfalls auch im Reaktionsmedium lösliche Oligomere dieser Silane eingesetzt werden; d.h. geradkettige oder cyclische, niedermolekulare Teilhydrolysate (Polyorganosiloxane) mit einem Kondensationsgrad von z.B. etwa 3 bis 6, vorzugsweise etwa 3.

- 25 Als Komponente (c) werden im Reaktionsmedium lösliche, schwerflüchtige Oxide oder derartige schwerflüchtige Oxide bildende Verbindungen von Elementen der Gruppen Ia bis Va, IVb oder Vb des Periodensystems eingesetzt. Vorzugsweise
 30 leitet sich die Komponente (c) von folgenden Elementen ab: Na, K, Mg, Ca, B, Al, Pb, P, As, Ti, Zr und/oder V, wobei Na, Ca, Mg, B, Al und P besonders bevorzugt sind.

- Unter den schwerflüchtigen Oxiden sind Na_2O , K_2O , CaO , TiO_2 ,
 35 As_2O_3 und P_2O_5 bevorzugt und B_2O_3 besonders bevorzugt.

1 Im Reaktionsmedium lösliche, schwerflüchtige Oxide bildende
Verbindungen sind z.B. anorganische Säuren, wie Phosphorsäu-
re und Borsäure, sowie deren Ester, Halogenide und Salze.
5 Ferner eignen sich Hydroxide, wie NaOH, KOH oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$,
und Alkoxide, wie NaOR, KOR, $\text{Ca}(\text{OR})_2$, $\text{Al}(\text{OR})_3$ oder $\text{Ti}(\text{OR})_4$,
wobei sich R von niederen Alkoholen, wie Methanol, Ethanol,
Propanol oder Butanol, ableitet. Weitere verwendbare Aus-
gangsverbindungen sind entsprechende Salze mit flüchtigen
10 Säuren, z.B. Acetate, basische Acetate, Formiate, Nitrate
und Halogenide, z.B. basisches Bleiacetat.

Zur Herstellung der in den erfindungsgemäßen Heißsiegelkle-
bern verwendeten Kieselsäureheteropolykondensate werden
15 die Ausgangskomponenten im gewünschten Mengenverhältnis
unter Feuchtigkeitsausschluß, gegebenenfalls gelöst in einem
organischen Lösungsmittel, miteinander vermischt. Beispiele
für geeignete Lösungsmittel sind Alkohole, vorzugsweise
niedere aliphatische Alkohole, wie Methanol und Ethanol,
Ketone, vorzugsweise niedere Dialkylketone, wie Aceton und
20 Methylisobutylketon, Ether, vorzugsweise niedere Dialkyl-
ether, wie Diethylether, Amide, wie Dimethylformamid und
deren Gemische.

Gleichzeitig oder anschließend wird mindestens die Wasser-
25 menge zugegeben, die zur hydrolytischen Spaltung der vor-
handenen hydrolysierbaren Gruppen stöchiometrisch erforder-
lich ist. Unter "hydrolysierbaren Gruppen" werden hierbei
solche Gruppen verstanden, die unter den angewandten Reak-
tionsbedingungen hydrolysierbar sind, d.h. SiO-Alkyl ,
30 Si-H , Si-Halogen und ähnliche Gruppen. Bezogen auf Alkoxy-
substituenten beträgt die stöchiometrische Wassermenge bei-
spielsweise $2/3$ der zur formelmäßigen Hydrolyse sämtlicher
Alkoxyreste erforderlichen Wassermenge, da pro zwei Alkoxy-
reste ein Wassermolekül abgespalten wird. Die Anwendung
35 nes zu groß n Wasserüberschusses ist unerwünscht, da
sonst wasserlösliche Polykondensate mit niedrigem Polymeri-

- 1 sationsgrad entstehen. Vorzugsweise arbeitet man mit der 1-
bis höchstens 20-fachen stöchiometrisch erforderlichen Was-
sermenge.
- 5 Die Polykondensation erfolgt gegebenenfalls unter Zusatz
eines Katalysators, z.B. einer Protonen oder Hydroxylionen
abspaltenden Verbindung oder eines Amins. Beispiele für ge-
eignete Katalysatoren sind Wasser, organische oder anorga-
nische Säuren, wie Salzsäure und Essigsäure, organische
10 oder anorganische Basen, wie Ammoniak, Alkali- oder Erd-
alkalimetallhydroxide, z.B. Natrium- oder Calciumhydroxid,
und wasserlösliche Amine, wie Triethylamin. Hierbei sind
Wasser und wasserlösliche flüchtige Säuren und Basen, ins-
besondere Wasser, Salzsäure und Ammoniak, besonders bevor-
15 zugt. Die Katalysatorkonzentration beträgt z.B. bis zu etwa
5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Reaktionsgemisch. Bei
Verwendung von Säuren und Basen gilt diese Konzentration
für 0,1 N bis 10 N wäßrige Lösungen.
- 20 Die Polykondensation wird üblicherweise bei Temperaturen
von -20 bis +130°C, vorzugsweise -20 bis zur Rückflußtem-
peratur des verwendeten Lösungsmittels und insbesondere bei
Raumtemperatur durchgeführt. Die Kondensationszeit richtet
sich nach den jeweiligen Ausgangskomponenten und deren
25 Mengenanteilen, dem verwendeten Katalysator, der Reaktions-
temperatur etc. Bei sauren Katalysatoren werden kürzere
Kondensationszeiten angewandt. Im allgemeinen erfolgt die
Polykondensation bei Normaldruck, kann jedoch auch bei er-
höhtem oder verringertem Druck durchgeführt werden.
- 30 Nach beendeter Kondensation trennt man das gegebenenfalls
vorhandene organische Lösungsmittel ab, wäscht das erhaltene
Kondensat gründlich bis zur neutralen Reaktion mit heißem
Wasser und trocknet es dann. Anschließend wird gegebenenfalls
35 eine mehrere Minuten bis mehrere Stunden, z.B. 1 bis 24 Stun-
den, dauernde Wärmebehandlung bei 50 bis 250°C durchgeführt,
um die Thermoplastizität des Kondensats einzustellen. Hierauf
wird das Produkt in geeigneten Vorrichtungen, z.B. Brechern,

- 1 Mörsern oder Mühlen, mechanisch zerkleinert oder pulverisiert.

Die erfindungsgemäßen Heißsiegelkleber können neben dem Kieselsäureheteropolykondensat gegebenenfalls übliche Additive ent-

- 5 halten, z.B. Füllstoffe, Farbstoffe, Pigmente, Haftvermittler und andere Verarbeitungshilfsmittel. Ferner können gegebenenfalls andere, damit verträgliche Thermoplaste, z.B. die nachstehend genannten herkömmlichen Schmelzkleber, zugemischt werden.

- 10 Im folgenden wird die Erfindung anhand der Heißversiegelung von Glas näher erläutert. Die Erfindung ist jedoch nicht auf diese bevorzugte Ausführungsform beschränkt, sondern die folgenden Erläuterungen gelten in entsprechender Weise auch für Ausführungsformen, in denen kein Glas als Siegelpartner eingesetzt wird.

- 15 Bei der erfindungsgemäßen Heißversiegelung von Glas ist es im Gegensatz zu den bisher angewandten Verfahren nicht erforderlich, die Glasoberfläche einer speziellen Vorbehandlung zu unterwerfen. Vorzugsweise wird sie lediglich z.B. mit organischen Lösungsmitteln entfettet. Auch der Alterungszustand des Glases beeinflusst das Verfahrensergebnis nicht nennenswert. Selbst beim Heißsiegeln auf Gläsern, die längere Zeit an der Luft bewittert wurden, erhält man feste und feuchtigkeitsbeständige Heißsiegelverbindungen. Dies stellt einen wesentlichen Fortschritt gegenüber bekannten Siegelmedien dar, die beim Heißsiegeln auf gealterten Glasoberflächen keine brauchbaren Ergebnisse ermöglichen.

- Das mit dem Glas zu verbindende Substrat kann aus Glas oder beliebigen anderen Werkstoffen bestehen, z.B. Metallen, Papier, 30 Pappe, Kunststoffen oder Verbundstoffen. Zur Versiegelung von Glasbehältern sind Metallfolien, insbesondere Aluminiumfolie, bevorzugt. Um in diesem Fall aus ästhetischen Gründen sicherzustellen, daß sich das Siegelmedium beim Öffnen des verschlossenen Behälters vom Glasrand und nicht von der Metallfolie ablöst, kann 35 diese mit einem Haftgrundmittel (Primer) vorbehandelt werden. Das zu verbindende Substrat kann beliebige Form annehmen und z.B. als Platte, Folie, ebene oder nach innen verformte Platine oder als Bördelkappe vorliegen.

1 Das Siegelmedium wird zum Heißversiegeln auf eines der beiden
zu verbindenden Substrate aufgebracht, z.B. im Falle des
Verschließens von Glasbehältern entweder auf den Glasrand
oder die Metallfolie. Wenn das Siegelmedium in Pulverform
5 vorliegt, wird die aufgetragene Pulverschicht anschließend
aufgeschmolzen, z.B. durch Wärmebehandlung bei 50 bis 250°C.
Eine andere Möglichkeit ist die Extruderbeschichtung, bei
der das Siegelmedium direkt als Schmelze auf die Substrat-
oberfläche aufgetragen wird.

10 In einer weiteren Ausführungsform kann das Siegelmedium in
einem geeigneten organischen Lösungsmittel gelöst oder dis-
pergiert werden, worauf man den erhaltenen Lack auf übliche
Weise auf das Substrat aufträgt, z.B. durch Tauchlackieren,
15 Aufstreichen oder Aufsprühen. Geeignete organische Lösungs-
mittel sind z.B. aliphatische, cycloaliphatische, aromati-
sche oder aliphatisch-aromatische Kohlenwasserstoffe, wie
Pentan, Cyclohexan, Benzol oder Toluol, vorzugsweise jedoch
polare Lösungsmittel, z.B. Alkohole, wie Methanol oder
20 Ethanol, Ether, wie Diethylether, Dioxan oder Tetrahydro-
furan, und Ketone, wie Aceton. Die Konzentration des Siegel-
mediums in dem verwendeten Heißsiegellack beträgt gewöhn-
lich 0,1 bis 50 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 10 Ge-
wichtsprozent. Nach dem Auftragen wird der Heißsiegellack
25 an der Luft bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur bis
zu etwa 200°C getrocknet.

Neben diesen Methoden können auch beliebige andere bekannte
Verfahren angewandt werden, z.B. kann man das Siegelmedium
30 in Form einer Folie zwischen die zu verbindenden Substrate
einbringen und dann heißsiegeln. Wenn das erfindungsgemäße
Heißsiegelmedium auf das Glas aufgebracht worden ist, kann
man das andere Substrat mit einem zusätzlichen Heißsiegel-
medium beschichten. Dieses zusätzliche Heißsiegelmedium
35 kann sowohl ein erfindungsgemäßer Heißsiegelkleber als auch
ein herkömmlicher Schmelzkleber sein, z.B. ein Vinylchlorid-,

26.05.60
15

3011761

- 1 Vinylidenchlorid- oder Vinylacetat-Copolymerisat, ein Poly-
acrylat oder -methacrylat, wie Polymethylmethacrylat, ein
Polyurethan, ein thermoplastischer Polyester, ein Ethylen-
Vinylacetat-Copolymerisat, ein aliphatisches oder aromati-
5 sches Polyamid, Polyethylen oder ein ionomeres Ethylen-Co-
polymerisat.

Die Heißsiegelung erfolgt im Verfahren der Erfindung unter
üblichen Bedingungen, z.B. bei einer Siegeltemperatur von
10 etwa 100 bis 350°C, einem Siegeldruck von etwa 2 bis 5 bar
und einer Siegelzeit von etwa 0,1 bis 10 Sekunden. Es können
sowohl das direkte Siegelverfahren, bei dem das Aufheizen
durch ein Siegelwerkzeug über eines der zu verbindenden Sub-
strate erfolgt, als auch das indirekte Siegelverfahren ange-
15 wandt werden, bei dem man eines der Substrate z.B. mit dem
Siegelwerkzeug, einem Infrarotstrahler, einer Gasflamme oder
durch elektrische Widerstandsheizung auf die gewünschte Sie-
geltemperatur vorerwärmt. Ferner kann das Aufheizen des Sie-
gelmediums durch Induktionsheizung erfolgen.

20 Als Siegelwerkzeuge verwendet man herkömmliche Siegelplatten
oder Siegelköpfe. Der Siegelkopf kann gegebenenfalls so aus-
gebildet sein, daß das Aufheizen nur im Bereich der gewünsch-
ten Heißsiegelnaht erfolgt.

25 Erfindungsgemäß heißversiegelte Glasbehälter mit Aluminium-
Platinen oder durchsichtigen Kunststoff-Schnappdeckeln eignen
sich z.B. zum Aufbewahren von Trockengütern, wie Tee, Kaffee,
Instantprodukten oder Arzneimitteln, nicht-wasserhaltigen
30 Füllgütern, wie Honig, Erdnußbutter oder Kosmetika, und was-
serhaltigen Füllgütern, wie Konfitüren, Joghurt oder Frucht-
säften.

35 Gegenüber bekannten Produkten haben die erfindungsgemäß heiß-
versiegelten Glasbehälter den Vorteil, daß sie selbst ohne
das aufwendige und kostspielige Aufbringen von Haftvermitt-

- 1 lern eine feste und dauerhafte Heißsiegelnaht von ausge-
zeichneter Feuchtigkeitsbeständigkeit aufweisen und deshalb
auf einfache und wirtschaftliche Weise hergestellt werden
können. Außerdem besteht keine Gefahr einer Kontamination
5 des Füllgutes durch Haftvermittler.

Die Beispiele erläutern die Erfindung.

B e i s p i e l 1

- 10 Eine Lösung aus 15 ml Methanol, 3,5 ml Tetramethoxysilan
und 10 ml Dichlordiphenylsilan wird mit 200 ml Wasser in
einem offenen Gefäß auf 50°C erhitzt und 15 Minuten ohne
Rühren bei dieser Temperatur gehalten. Hierbei setzt sich
am Gefäßboden ein Kondensat ab, das von der überstehenden
15 Lösung durch Dekantieren getrennt und bis zur neutralen
Reaktion mit Wasser gewaschen wird. Anschließend trocknet
man das Kondensat 3 Stunden bei 150°C.
- 20 1 g des erkalteten getrockneten Kondensats wird in 2 g
Dioxan gelöst. Mit dem erhaltenen Lack wird eine Aluminium-
folie mit einer Dicke von 0,040 mm auf der Mattseite
lackiert (ca. 4-6 g/m²). Zur Entfernung des Lösungsmittels
wird die lackierte Folie etwa 10 Sekunden bei 200°C im
25 Trockenschrank getrocknet.
- 30 Zum dichten Verschließen eines mit Wasser gefüllten Glas-
behälters (Breite des Siegelrands: 3 mm) wird ein passendes
Folienstück ausgestanzt und mit einem beheizten Siegalkopf
3 Sekunden bei 200°C aufgesiegelt. Die Heißsiegelnaht ist
nach 4monatiger Lagerung des Behälters bei 20°C noch voll-
kommene wasserdicht.

B e i s p i e l 2

- 35 Das Verfahren von Beispiel 1 wird wiederholt, jedoch ver-
wendet man ein Kondensat, das unter Verwendung von 3,5 ml
Tetraethoxysilan, 10 ml Dichlordiphenylsilan und 15 ml

25 03 80

3011761

- 17 -

1 Ethanol hergestellt worden ist. Hierbei werden ähnlich gute
Ergebnisse erzielt.

B e i s p i e l 3

5 Das Verfahren von Beispiel 1 wird wiederholt, jedoch verwenden
man ein Kondensat, das unter Verwendung von 3 ml Tetra-
methoxysilan, 1 ml γ -Aminopropyltriethoxysilan, 5 ml Methyl-
vinylchlorosilan, 5 ml Dichlordiphenylsilan und 15 ml
Methanol hergestellt worden ist. Hierbei werden ähnlich gute
10 Ergebnisse erzielt.

B e i s p i e l 4

Die in den Beispielen 1 bis 3 erhaltenen getrockneten Kondensate werden in 50 Gewichtsprozentiger Acetonlösung auf die
15 zu versiegelnde Glasoberfläche aufgetragen. Nach 5minütiger
Trocknung bei Raumtemperatur wird die beschichtete Glas-
oberfläche mit einem unbeschichteten Aluminiumstreifen von
50 mm Länge, 10 mm Breite und 0,06 mm Dicke 1 Sekunde bei
220°C versiegelt. Die mittlere Siegelnahtfestigkeit bei
20 schrägem Abzug wird mit einer Zugprüfmaschine gemessen.
Hierbei beträgt die mittlere Siegelnahtfestigkeit bei frisch
versiegelten Folien etwa 0,3 N/cm. Nach 4-wöchiger Lagerung
der Proben in Wasser ist kein Nachlassen der Festigkeit
meßbar.

25

B e i s p i e l 5

Nach dem Verfahren von Beispiel 1 wird ein Kondensat unter
Verwendung von 3,5 ml Tetramethoxysilan, 0,5 ml Tetra-
ethylorthotitanat, 10 ml Dichlordiphenylsilan und 15 ml
30 Methanol hergestellt. Das getrocknete Kondensat wird in
einer 10 Gewichtsprozentigen Acetonlösung auf heiß-
endvergütete Glasscheibchen von 20 x 50 mm Größe lackiert
und einige Minuten bei Raumtemperatur getrocknet. An-
schließend siegelt man einen 1 cm breiten, mit Hochdruck-
35 Polyethylen beschichteten Aluminiumfolienstreifen 3 Sekunden
bei 200°C auf die Glasoberfläche.

10.00

3011761

- 18 -

Zur Prüfung der Wasserbeständigkeit der Heißsiegelnaht werden die Proben in destilliertem Wasser von Raumtemperatur gelagert. Nach 4-wöchiger Lagerung ist kein Nachlassen der Siegelnahtfestigkeit meßbar.

Beispiel 6

Das Verfahren von Beispiel 5 wird wiederholt, jedoch verwendet man ausgelaugte, nicht heißendvergütete Glasscheiben. Auch hier ist nach 4-wöchiger Lagerung in Wasser kein Nachlassen der Siegelnahtfestigkeit meßbar.

Beispiel 7

Das Verfahren von Beispiel 5 wird wiederholt, jedoch verwendet man ein Kondensat, das unter Verwendung von 5 ml Tetraethylorthotitanat, 10 ml Dichlordiphenylsilan und 15 ml Methanol hergestellt worden ist. Nach 4-wöchiger Lagerung in 5gewichtsprozentiger Essigsäure ist kein Nachlassen der Siegelnahtfestigkeit meßbar.

130040/0725

